



## Energetické odpady – zdroj surovín

Františka Michalíková<sup>1</sup>

### *Energetical wastes – mineral resources*

*The production of energetical wastes in Slovakia is mainly disposed and only 15-20 % is utilized in the production of building materials. From the knowledge of their physical, chemical and mineralogical properties a complex utilization by proper technologist can be analyzed.*

**Key words:** *energetic wastes, fly ash, technologies of utilization of fly ashes.*

### Úvod

Pre každý ekonomicky vyspelý štát s rozvinutým priemyslom je nevyhnutné disponovať dostatočným množstvom energie, ktorá sa na Slovensku vyrába prevažne spaľovaním neobnoviteľných primárnych zdrojov – fosilných palív, v elektrárňach a v teplárňach. Negatívnu stránkou tohto spôsobu získavania energie je vznik značného množstva odpadu – tuhých zvyškov po spaľovaní uhlia.

Tuhé zvyšky po spaľovaní – popol – sú troska, škvára, popolček (zachytávaný v elektrostatických odlučovačoch) a úlet.

V roku 1990 sa v Slovenskej republike pre výrobu energie a tepla spálilo:

0,680 miliónov ton čierneho uhlia

5,900 miliónov ton hnedého uhlia

---

spolu 6,580 miliónov ton tuhých palív.

Pri spaľovaní vzniklo 1 200 000 ton popolčeka, z toho bolo asi 5 % úletov, t.j. 60 000 ton. Ročne sa skladovalo 1 140 000 ton popolčekov. Pri celkovej ploche Slovenskej republiky 49 000 km<sup>2</sup> pripadalo na 1 km<sup>2</sup> 23,4 ton popolčeka (Špaldon, 1993). I napriek útlmu ročných spotrieb energie sa aj v r. 1998 spálilo spolu 6,6 mil. ton uhlia.

V súčasnej dobe svetová produkcia popolčekov dosahuje asi 100 mil. ton ročne, takže ich deponovanie sa stáva globálnym problémom. Popolčeky je potrebné ukladať do vyhradených priestorov (hald, úložisk, odkalísk), čo má za následok záber pôdy a tým jej vyradenie z pôvodnej poľnohospodárskej produkčnej funkcie. Pretože popolček počas skládkovania v povrchovej vrstve vysycha, pri veternej erózii je unášaný, zvyšuje prašnosť ovzdušia, ohrozuje zdravie, poškodzuje vegetáciu. Nielen druhotná prašnosť (znehodnocovanie porastov a pôdy, poľnohospodárskej a lesnej produkcie), ale tiež vyluhovanie popolčekov (zhoršenie kvality a zmena kvantity povrchovej a podzemnej vody), patrí medzi negatívne vplyvy na životné prostredie.

Trvalý nárast výroby energie, ťažba nerastných surovín, priemyselná činnosť a doprava, intenzívne, mnohostranne a väčšinou negatívne ovplyvňujú znečistenie ovzdušia, ktoré je jednou z najohrozenejších zložiek životného prostredia. Spaľovaním často menej hodnotných palív vzniká značné množstvo škodlivých exhalátov a tuhých odpadov.

Popolčeky sú však i zásobárňou druhotných surovín. Dnes sú známe a priemyselne aj využívané mnohé technológie na ich zužitkovanie, ktoré prinášajú nielen úsporu primárnych surovín a energií na ich ťažbu a spracovanie, ale aj úsporu nákladov na ich skládkovanie, ako aj zníženie ich negatívnych vplyvov na životné prostredie.

### Ochrana životného prostredia pri skládkovaní popolčekov

Pri riešení problematiky životného prostredia v súvislosti s popolčkami a troskami z teplární a elektrární je potrebné brať do úvahy nasledujúce skutočnosti:

Pôsobením zrážok dochádza k vylúhovaniu rozpustných prvkov a ich zlúčenín, s následným prestupom do podložia úložiska alebo odkaliska. Tieto prvky sa dostávajú do povrchových a podzemných vôd, z vody prechádzajú do pôdy. Škodliviny po preniknutí do pôdy redukujú počet pôdných mikro- a makro- organizmov, ovplyvňujú pH pôdy, zasahujú do bilancie prístupných živín, do dynamiky početných fyzikálnych, chemických a biologických procesov v pôde. Rastliny, pestované v takto kontaminovanom prostredí, zabudovávajú škodli-

<sup>1</sup> Doc. Ing. Františka Michalíková, CSc., Katedra mineralurgie a environmentálnych technológií, Fakulta BERG, TU Košice  
(Recenzovali: Doc. Ing. Peter Fečko, CSc. a RNDr. Ivan Križáni)

ny do svojich tiel a plodov, tým ich zapájajú do kolobehu látok v potravinovom reťazci. V konečnom štádiu – cez rastliny a zvieratá – sa dostávajú na stôl poškodzovateľa životného prostredia (Šiška, 1990).

Prašnosť úložiska je ďalším negatívnym ekologickým faktorom. Jemné časti popolčeka sú už pri minimálnej rýchlosti vetra ľahko zviriteľné a vďaka svojmu sférickému tvaru a obsahu mikrosfér – ľahko transportovateľné na veľké vzdialenosti. Sférické útvary sú nachádzané aj desiatky kilometrov od zdroja. Ich rozmer – 0,0001 – 0,1 mm umožňuje, že buď vôbec, alebo len veľmi pomaly sedimentujú, dlhodobo sa pohybujú v priestore a vytvárajú prachový mrak.

V odbornej poľnohospodárskej a ekologickej literatúre sú však uvádzané aj prípady, kedy sa popolček v množstvách často vyše 50 t.ha<sup>-1</sup>, využíva ako prostriedok, zlepšujúci fyzikálne vlastnosti ťažkých pôd, pretože zlepšuje cirkuláciu a retenciu pôdnej vlhky (Chreneková et al., 1992).

Chemická analýza pre skládkovanie odpadov a ich vyluhovateľnosť obsahuje informácie o 53 nasledovných veličinách (Nariadenie vlády SR č. 606/1992 Zb. o nakladaní s odpadmi v znení nariadenia vlády SR č. 190/1996 Z.z.): *pH hodnota, vodivosť, pach, biotest, suma polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAU), fenolový index, chemická spotreba kyslíka (CHSK), uhľovodíky, celkové prchavé organické halogénové zlúčeniny (POX), extrahované organické halogénované zlúčeniny (EOX), aniónovo aktívne tenzidy, suma polychlórovaných bifenyllov (PCB), sušina, antimón, arzén, bárium, berýlium, bór, cín, hliník, horčík, chróm (celkový), chróm VI.-mocný, kadmium, kobalt, mangán (celkovo), meď, nikel, olovo, ortuť, selén, striebro, tálium, telúr, vanád, vápnik, zinok, železo (celkové), amoniak, dusičnany, dusitany, chloridy, fluoridy, fosforečnany (P), kyanidy (celkovo), kyanidy (ako CN), ľahko uvoľniteľné sírany, siričitany, sírniky, titan, sodík, draslík, SiO<sub>2</sub>.*

Nemecké normy pre posúdenie odpadov z hľadiska ich skládkovania vyžadujú vykonať analýzu a stanoviť obsah a vyluhovateľnosť 51 parametrov.

Popolček, uložený na skládke, sa pôsobením atmosferických zrážok trvale vyluhováva.

Hraničné koncentrácie látok pre triedy vyluhovateľnosti sú limitované o.i. aj hodnotou pH, a to:

Pre I. triedu 5,5 – 10.

Pre II. triedu 5,5 – 13.

Pre III. triedu 5,5 – 13.

Počas našich výskumných prác boli merané vyluhovateľnosti niektorých z testovaných popolčiek: Čierouhoľný fluidný popolček z Energetiky TRINEC mal vyluhovateľnosť pH = 12,48 - 12,88, hnedouhoľný fluidný popolček z ENO Nováky mal pH = 12 – 13,2, čierouhoľný popolček z výtavných kotlov TEKO Košice (Michalíková et al., 1999) mal pH = 9,8 – 10,2, fluidný popolček z Korytnice mal pH = 9,2 – 10,7.

Podľa vyluhovateľnosti sú čierno- a hnedouhoľné popolčeky z výtavných a prašnogradulačných kotlov zaradené do II. triedy vyluhovateľnosti, popolčeky z fluidných kotlov do III. triedy vyluhovateľnosti. Práve kvôli vysokej vyluhovateľnosti by mali byť fluidné popolčeky úpravničky spracované iba suchou cestou, ostatné druhy popolčiekov aj mokrou cestou.

***Poznámka:** Pri naplavovaní popolčiekov na odkalisko dochádza ku gradačnému zvrstveniu, gradácii sedimentov (Michalíková et al., 1991 a 1992). Gradačné zvrstvenie sa prejavuje ako zmena maximálnej veľkosti zrna v smere jeho postupného zmenšovania. Inými slovami, dochádza k hydrodynamickému triedeniu. Pri naplavovaní popolčeka na odkalisko dochádza k postupnej sedimentácii tuhých častíc podľa súpadnosti. Popolčeky v náplavovej časti odkaliska sú hrubozrnnejšie, na výtok z odkaliska sú jemnozrnnejšie. Niekedy je zmena v zrnitosti prerušovaná (pulzačná).*

### Vlastnosti energetických odpadov

Už v predchádzajúcej časti bolo uvedené, že produkcia energetických popolčiekov vyvoláva vážne environmentálne problémy. Riešenie si vyžaduje rozsiahly výskum, zameraný na ich likvidáciu ako odpadu, teda na ich zužitkovanie a zhodnocovanie.

Aby bolo možné na úrovni rozhodnúť o spôsoboch úpravy a spracovania popolčiekov, je potrebné poznať ich fyzikálne, chemické a mineralogické vlastnosti, na základe týchto informácií skúmať možnosti získavania užitočných zložiek z nich a ich následného využívania.

#### Fyzikálne vlastnosti

Medzi najvýznamnejšie fyzikálne vlastnosti patrí:

- zrnitosť (0–0,2 mm z výtavných kotlov, 0–2 mm z prašnogradulačných kotlov, 0–5 mm z fluidných kotlov),
- veľkosť povrchu (1–3,5–6 m<sup>2</sup> . g<sup>-1</sup> z výtavných kotlov, 2–4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> z prašnogradulačných kotlov, 3–15–17 m<sup>2</sup> . g<sup>-1</sup> z fluidných kotlov),
- ďalej morfológia, merná hmotnosť, tvrdosť, meliteľnosť, resp. rozpojiteľnosť, zhutiteľnosť, namŕzavosť.

## Chemické vlastnosti

Chemické zloženie popolčeka závisí nielen od vlastností pôvodného spaľovaného uhlia, ale aj od chemických reakcií počas horenia, ktoré ovplyvňuje i prítomnosť vody, vodnej pary, dostatok kyslíka, obsah síry, konštrukcia kúreniska, riadenie procesu horenia, obsah spáliteľných látok.

Pre potreby spoznania vlastností popolčeka je podstatný poznatok, že v uhlí sú prítomné tie isté chemické prvky ako v popolčekoch, ich koncentrácie sú však v popolčekoch z čierneho uhlia 2,5 krát (fluidné popolčeky), 3 krát (prašnogranulačné) až 4-5 krát (výtavné) vyššie, v popolčekoch z hnedého uhlia 2-3 krát vyššie.

Tvorbu a charakter popola ovplyvňuje kinetika horenia, ktorá je závislá – okrem chemických procesov – na súbore fyzikálnych podmienok, daných prívodom spaľovacieho vzduchu, difúznymi javmi prívodu tepla, veľkosťou a povrchovými vlastnosťami častíc uhlia, jeho tepelnej vodivosti.

### Obsahy chemických prvkov v popolčekoch

Hycnar (1987) prezentoval prítomnosť nasledujúcich chemických prvkov v popolčekoch: Si, Al, Fe, Mn, Ni, Ti, Sn, Sb, Cd, U, Th, Zn, Ca, Cu, Ga, Ge, F, V, Mg, Ag, Co, Cr, Sr.

Ďalší autori uvádzajú ešte početnejší výskyt prvkov. Sú to: kremík, hliník, železo, vápnik, horčík, draslík, antimon, arzén, bárium, bizmut, olovo, brom, cadmium, cézium, cér, chlór, chróm, fluór, gálium, germánium, hafnium, kobalt, meď, lantán, molybdén, mangán, sodík, nikel, niób, neodym, fosfor, prazeodym, ortuť, rubidium, samárium, skandium, síra, selén, stroncium, tálium, tantál, thorium, titán, urán, vanád, wolfrám, yterbium, ytrium, zinok, cín, zirkón.

Dôležitým faktorom pre zistenie správania stopových prvkov v priebehu horenia uhlia je ich mineralogická väzba v uhoľnej hmote a popolovinách a následne charakter a podmienky spaľovacieho procesu (Michalíková et al., 1991 a 1992).

Keďže popolčeky sú polykomponentné látky, obsahujú chemické prvky, ktorých úžitkovosť je potrebné posudzovať podľa toho, či ich je možné použitím vhodných technológií skoncentrovať, v ktorých produktoch úpravy popolčekov dochádza k ich kumulovaniu, ako ovplyvňujú proces, do ktorého vstupujú. Takým je napríklad Ti, Mo, Cu, Sb, Mn, Ni, Ge, ďalej troskotvorné prvky Si, Al, Ca, Mg.

Škodlivé prvky, ktoré obsahujú popolčeky vo významnejšom množstve, sú najmä As, Hg, Cd, Ta, Be, Cr<sup>+6</sup>, Pb, Sb, CN<sup>-</sup>, B, S, V, Bi, Mn.

V nasledujúcich dvoch tabuľkách sú výsledky chemických analýz našich vzoriek, realizované na katedre mineralurgie a environmentálnych technológií a v chemických laboratóriách TU v Košiciach

Semikvantitatívna analýza popolčeka získaného spaľovaním čierneho a hnedého uhlia je v tabuľke č.1.

Tab.1. Výsledky semikvantitatívnej analýzy popolčeka [9] z kotlov VSŽ Košice, EVO Vojany, ENO Nováky, Tušimice a Větrní.

| Vzorka<br>spaľované uhlie | Zistené obsahy prvkov [%] |                    |                                 |  |
|---------------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------------|--|
|                           | nad 1                     | 1,0 – 0,1          | 0,1 – 0,01                      | 0,01 – 0,001                           |
| VSŽ<br>čierne             | Si, Fe, Al, Ca            | Mg, Ti, Mn, Ba, Ti | Ti, V, Pb, As                   | Cr, Ni, Mo, Sb, Zr, Zn, Cu             |
| EVO I.<br>čierne          | Si, Al, Ca, Na, Fe, Ng, K | Ti, Cr,            | V, Sr, Mn, Ba, Ni, P, Cr,<br>Cu | B,Pb,Ag,Zr,Co,<br>Mo,Zn,Ga,Sn,Li       |
| EVO II.<br>čierne         | Si, Al, Na, K, Fe, Ca, Mg | Ba, Ti, Mn         | V, Sr, Cr, Cu                   | B,Pb,Ag,Zn,Co,Mo,Zr,Ga,<br>Li,Sn,Y,Yb  |
| Tušimice<br>hnedé         | Si, Al, Mg, Fe, Na        | Ca, K, P, Ti, Mn   | B,V,Ni,Cu,Cr                    | Co,Ba,Ga,Ge,Zr,Li,Mo,Pb,<br>Zn         |
| Větrní<br>hnedé           | Si, Al, Ca, Fe, Mg        | P, Mg, Ti, Cu      | Cr,Zn,Co,Na,In                  | V,Bi,Ba,Mn,Sr,<br>Zr,Ga,Mo,W,Sn,Co,Pb  |
| ENO<br>hnedé              | Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na    | Ba                 | Mn,Cr,V,Ti,K,<br>Sr,Ni          | B,Mo,Zr,Pb,Co,<br>Zn,Cd,Sn,Li,Ag,As,Ge |

Problematické prvky, menej ako 0,001 % sa vyskytujú v popolčeku z Tušimíc: Ag, Sb, W, a z Novák: Nb, P, W, Sc, Y, Yb.

Komplexné chemické analýzy popolčekov z čierneho uhlia (z výtavného kotla), z hnedého uhlia (z prašnogranulačného kotla) a z fluidného spaľovania čierneho a hnedého uhlia sú v tabuľke č. 2. (Michalíková et al., 1990, 1991, 1992 a 1998). Prvky s najvyšším percentuálnym zastúpením patria Si, Al, Fe, významný je aj obsah zvyškov nespáleného uhlia – nedopalu, ktorý môže byť vyjadrený obsahom uhlíka, častejšie však stratou žihánim (s.ž.). V zásade sa obsah zvyškov nespáleného uhlia pohybuje v rozsahu s. ž.:

- 0 – 2,3 % v popole z prašnogranulačných kotlov,
- 8 – 20 % v popole z výtavných kotlov,
- 2 – 8 % v popole z fluidných kotlov.

Tab.2. Chemické zloženie popolčiekov.

| Chemický prvok [%]             | Čiernouhoľný TEKO Košice | Hnedouhoľný ENO Nováky | Fluidný Třinec |
|--------------------------------|--------------------------|------------------------|----------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 51,9000                  | 52,94                  | 49,01          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 18,5500                  | 19,60                  | 20,42          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,6200                   | 6,25                   | 6,22           |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -                        | 0,27                   | 0,00           |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,8700                   | 3,30                   | 1,33           |
| MnO                            | 0,0800                   | 0,08                   | -              |
| CaO                            | 1,5200                   | 5,97                   | 5,20           |
| MgO                            | 1,2900                   | 2,11                   | 2,48           |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,6900                   | 0,48                   | 0,00           |
| K <sub>2</sub> O               | 1,5300                   | 1,71                   | 2,66           |
| SO <sub>3</sub>                | -                        | 0,72                   | -              |
| S                              | 0,2200                   | 0,08                   | -              |
| As                             | 0,0220                   | 0,04                   | -              |
| CaSO <sub>4</sub>              | -                        | -                      | 6,65           |
| Sr                             | 0,0400                   | -                      | -              |
| Ni                             | 0,0240                   | -                      | -              |
| Pb                             | 0,0019                   | -                      | -              |
| Zn                             | 0,0400                   | -                      | -              |
| Sb                             | 0,0750                   | -                      | -              |
| Bi                             | 0,0055                   | -                      | -              |
| Cu                             | 0,0230                   | -                      | -              |
| Cd                             | 0,0007                   | -                      | -              |
| V                              | 0,0070                   | -                      | -              |
| Cr                             | 0,0390                   | -                      | -              |
| Co                             | 0,0009                   | -                      | -              |
| Li                             | 0,0029                   | -                      | -              |
| s.ž.                           | 14,2300                  | -                      | 4,88           |

### Mineralogické zloženie

Mineralogické zloženie popola závisí od mineralogického zloženia spaľovaného uhlia a od spaľovacích procesov, počas ktorých dochádza k tvorbe minerálnych novotvarov. Najdôležitejšie minerály, tvoriace anorganickú zložku uhlia (podľa Růžičkovej et al., 1983), sú uvedené v tab. č. 3.

Tab.3. Najdôležitejšie minerály tvoriace anorganickú zložku uhlia.

| Skupina              | Minerál        | Zloženie  | Približná teplota tavenia [°C] |
|----------------------|----------------|---|--------------------------------|
| Ľlové minerály       | kaolinit       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 2SiO <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O  | 1800                           |
|                      | halloyzit      | Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub>  |                                |
|                      | illit          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 2SiO <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O  | 1400                           |
|                      | montmorillonit | K <sub>2</sub> O . 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 6SiO <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O<br>(Na,Ca)(Mg,Al)[(OH) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ] . 11H <sub>2</sub> O |                                |
| Sírniky              | pyrit          | FeS <sub>2</sub>  |                                |
|                      | markazit       | FeS <sub>2</sub>  |                                |
|                      | pyrhotín       | Fe <sub>5</sub> S <sub>6</sub> – Fe <sub>16</sub> S <sub>17</sub>   |                                |
| Uhlíčitany           | kalcit         | CaCO <sub>3</sub>   | 850                            |
|                      | dolomit        | (Ca,Mg) (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 750                            |
|                      | ankerit        | Ca,Mg,Fe,Mn, (CO <sub>3</sub> )   |                                |
|                      | siderit        | FeCO <sub>3</sub>   | 500                            |
| Halogénové minerály  | halit          | NaCl  | 800                            |
|                      | sylvín         | KCl   | 770                            |
| Akcesorické minerály | kremeň         | SiO <sub>2</sub>  | 1 450                          |
|                      | sadrovec       | CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O  | 1 450                          |
|                      | ortoklas       | K, AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>   | 1 450                          |
|                      | biotit         | K(Mg,Fe) <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>   | 1 600                          |
|                      | diaspor        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O   | 1 750                          |
|                      | cyanit         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . SiO <sub>2</sub>   | 1 750                          |
|                      | apatit         | Ca <sub>5</sub> (F,Cl)[PO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>   |                                |

Okrem chemického zloženia spaľovaného uhlia má dominantný vplyv na mineralogické vlastnosti popolčiekov aj teplota spaľovania a atmosféra (oxidačná až redukčná). Teplota spaľovania je viazaná na technické parametre spaľovacieho zariadenia. Konštrukcia kotla, resp. kúreniska by mala byť „šitá na mieru“ pre typ spaľovaného uhlia, pretože podmieňuje vznik rôznych minerálnych novotvarov (Fečko et al., 1993; Růžičková et al., 1983).

**Mineralogické a petrografické zloženie energetických popolčiekov**

Spolu so stupňom prerastania jednotlivých zložiek má rozhodujúci vplyv na výber spôsobov ich skoncentrovania aj mineralogické a petrografické zloženie popolčiekov.

Počas spaľovania sú všetky zložky častíc tuhého paliva – organické aj anorganické – na určitú dobu vystavené vysokým teplotám, pričom môžu prechádzať oxidačným alebo redukčným prostredím. Doba prechodu spaľovaných častíc kúreniskom, kde je vysoká teplota, je veľmi krátka (1-3 sek.). Počas tejto doby dochádza k ich roztaveniu a k reakciám v tekutej fáze, alebo len v povrchovej časti. V dôsledku toho popolčky obsahujú okrem minerálnych zvyškov aj zvyšky pôvodného alebo tepelným procesom do rôzneho stupňa premeneného uhlia.

Popolčky obsahujú najmä tieto hlavné skupiny minerálnych látok (Růžičková et al., 1983):

- vodnaté silikáty, napr. kaolinit  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ , alumosilikáty,
- minerály Fe, ide o novotvary, ktorých chemické zloženie je v škále FeO,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  až po kovové Fe,
- karbonátové skupiny, napr. kalcit ( $CaCO_3$ ), siderit ( $FeCO_3$ ),
- akcesorické minerály, napr. kremeň a cristobalit ( $SiO_2$ ), apatit ( $Ca_5(PO_4)_3F$ ),
- zvyšky nespáleného uhlia, ktoré pozostávajú z celej stupnice minerálnych novotvarov, od pôvodného uhlia až po koks. Ide o zložky ako je vitrinit, klarinit v čiernouhoľnom popolčeku. Hnedouhoľný popolček obsahuje nealterované a slabou tepelne premenené uhlie, uhlie s vyšším stupňom alterácie a hnedouhoľný koks (má nižšiu pevnosť a horšiu spekavosť), grafit. Organická zložka „nedopalu“ prechádza na macerály (Michalíková et al., 1990).

Tab.4. Mineralogické zloženie hnedouhoľného popolčeka ENO Nováky a čiernouhoľného EVO Vojany.

| Chemické zloženie       | Minerál     | Zastúpenie [%] |            |
|-------------------------|-------------|----------------|------------|
|                         |             | ENO Nováky     | EVO Vojany |
| $SiO_2$                 | kremeň      | 22,7           | 4,1        |
| $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ | mullit      | 3,4            | 2,1        |
| $Fe_2O_3$               | hematit     | 7,1            | 8,7        |
| $TiO_2$                 | rutil       | 0,3            | -          |
| $TiO_2$                 | anatas      | -              | 0,6        |
| $SiO_2$                 | cristobalit | 0,6            | -          |
| C                       | uhlík       | 1,53           | 18,32      |
| sklená fáza             |             | 64,7           | 62,90      |

Pre fluidné popolčky je charakteristický značný obsah Ca. Je to z toho dôvodu, že do spaľovacieho procesu je pridávaný vápenec (najčastejšia forma) kvôli odsirovaniu. Kryštalickú fázu tvoria minerálne novotvary (Michalíková, 1998), napr. anhydrit, hannebachit, portlandit, sadrovec, kalcit, kremeň, hematit, magnetit, ettringit, thaumazit, vo fluidných popolčkoch absenjuje mullitová fáza a mullit.

Medzi „zmesné“ minerálne novotvary, vznikajúce v popolčkoch, patria wollastonit  $CaSiO_3$ , kirschsteinit  $CaFeSiO_4$ , andradit  $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ , ďalej častice, chemickým zložením blízke zeolitom, napr. phillipsitu a klinoptilolitu.

Mineralogické a petrografické zloženie zvyškov nespáleného uhlia je možné charakterizovať ako bezštruktúrnú hmotu s mikročasticami inertinitu – anorganicej zložky v uhlí.

**Mineralogické zloženie Fe zložky**

Popolčky sú zložené z častíc, ktoré okrem silikátov obsahujú i alumosilikáty železa, ďalej oxidy železa, často sa v znách kremeňa vyskytuje magnetit. Teda všetky čiastočky popolčeka sa správajú ako minerálne látky paramagnetické až feromagnetické, t.j. látky s určitou magnetickou susceptibilitou.

Spôsob spaľovania uhlia má vplyv aj na množstvo magnetitového železa. V priebehu horenia dochádza k vzniku nových zlúčenín, minerálnych novotvarov, čo závisí od spaľovacieho procesu, kde je prebytok spaľovacieho vzduchu určujúcim parametrom pre oxidačný stupeň železa. Ďalšími činiteľmi sú teploty ohniska a charakter kúreniska. Teplota a atmosféra v kúrenisku pôsobia krátkodobo, takže priebeh zmien minerálov Fe nemusí byť úplný.

**Mineralogické zloženie Al zložky**

Obsah  $Al_2O_3$  sa v popolčkoch pohybuje od 10 do 30 až 35 %. Niektoré, najčastejšie hnedouhoľné popolčky, majú vlastnosti, ktoré spôsobujú, že po určitej úprave je ich možné použiť vo funkcii zeolitov. Touto problematikou sa zaoberali (Bačinský et al., 1998) aj iní autori. Zeolitizácia popolčiek ponúka ďalšie možnosti ich využitia.

Zaujímavý je výskyt minerálneho novotvaru, ktorý podľa jeho vlastností je možné zatriediť do skupiny prírodných zeolitov, predovšetkým phillipsitu, klinoptilolitu a ďalších.

Pri hľadaní spôsobov využitia minerálnych novotvarov v niektorých priemyselných odvetviach môže pomôcť znalosť mineralogického zloženia, resp. analógia minerálnych novotvarov a prírodných minerálov. Táto znalosť samozrejme uľahčuje výber úpravnických postupov na ich separáciu alebo syntézu.

### Podmienky zužitkovania energetických odpadov

Svetový trend – využívanie priemyselných odpadov, je motivovaný ekonomickými výhodami, najmä úsporami surovín, energií a nevyhnutnosťou ochrany životného prostredia. Tento trend sa týka i popolčiek – odpadu energetického priemyslu. Ich likvidácia je obtiažna, ich využívanie je dnes vo svete najviac diskutovaným problémom pri riešení otázok možných druhotných surovín. Riešenie je naliehavé, nakoľko finančné náklady na budovanie a udržiavanie odkalísk popolčeka sú vysoké (zriaďovacie náklady na odkalisko predstavujú desiatky až stovky miliónov korún).

Svetová využiteľnosť popolčiek sa pohybuje od 1 do 40 %. Jednou z príčin, pre ktoré sa v priemyselnom rozsahu málo využívajú, je premenlivosť ich mineralogicko-chemického zloženia, aj keď sa svojimi vlastnosťami podobajú prírodným surovinám.

Uplatnenie vhodného technologického riešenia si vyžaduje rozsiahly výskum, zameraný na likvidáciu energetických popolčiek ako odpadu, teda na ich zužitkovanie a zhodnocovanie.

### Možnosti použitia popolčkových surovín

Záujem o popolčeky vyplýva i z toho, že sa jedná o prístupnú, lacnú a hromadnú surovinu, s dobrými úžitkovými vlastnosťami, často bez škodlivého pôsobenia na človeka a životné prostredie.

Hycnar (1987, 1988) uvádza o využívaní popolčiek a trosiek ako minerálnych surovín tieto oblasti využitia:

- v priemysle stavebných hmôt, kde je spektrum použitia popolčiek najširšie,
- v baníctve – ako bezcementové pojivo, základkový a termoizolačný materiál,
- v ťažkosuspensnej úprave – magnetitový prach, ako zaťažkávadlo,
- v poľnohospodárstve – ako prostriedok na odkyslenie, prihnojovanie a meliorácie a ako nosiče herbicídov,
- v komunálnom stavebníctve – na vytváranie násypov, stabilizáciu hmôt a vo výrobe asfaltových a betónových kobercov,
- pri nivelačných a rekultivačných prácach ako zeminovú hmotu.

Hospodárenie s popolčkami v súčasnosti spočíva vo využívaní jednej z ich vlastností alebo jednej zložky, ktorú obsahujú. Následkom toho sa v popolčkoch stráca veľa iných surovín, napr. kovy a nespálené zvyšky uhlia. Na ich komplexné využitie je potrebné aplikovať niekoľko metód separácie a zušľachtovania.

Zaujímavý je návrh vysokoteplotného tavenia popolčiek a získavania FeSi, koncentrátov kovov, ľahkých drvín a termoizolačných materiálov (Hycnar, 1987). Realizovateľnosť tohto návrhu sa zvyšuje s rozvojom technológií plazmových pecí.

Použitie popolčiek v hutníckych procesoch je známe takmer 50 rokov (Hycnar, 1988). O praktických spôsoboch využívania však nie je známy väčší počet publikácií, nakoľko jednotlivé výrobné si upravujú pomocné materiály podľa vlastných potrieb.

V hutníctve sú popolčeky používané:

- na výrobu zateplujúcich vrstiev a zmesí samomazných, exotermických a termoizolačných vložiek, používaných pri odlievaní ocele,
- ako zásypové a vložkové hmoty pre odlievanie ocele,
- ako zásypové zmesi samomazné,
- ako cenosférové zmesi – zmes úletových popolčiek zo spaľovania čierneho uhlia s grafitovým prachom (11 – 25 % hmotnostných),
- ako zásypové zmesi izolačné: mikrosféry s koksovým prachom,
- exotermické zmesi, pripravené z magnetitového prachu a mikrosfér, ktoré priniesli kvalitatívny efekt, spočívajúci v zabrdení a v predĺžení doby metalotermickej reakcie,
- ako formovacie hmoty pre odlievanie ocele a zliatin.

Hycnar (1988) uvádza príklad vytvorenia zásypovej zmesi pre ocele: zmes popolčeka – viac ako 60 % hmotnostných – s grafitom alebo uhoľným prachom. Obyčajne sa primiešavajú popolčeky, ktoré obsahujú zvyšky nespáleného uhlia až do obsahu 20 %. Toto je jedna z mála možností priameho využitia popolčeka napr. z VSŽ Košice, bez akejkoľvek úpravy, kde je práve existujúci obsah zvyškov nespáleného uhlia vítaný.

Ďalšia možnosť využitia suchého popolčeka z VSŽ je získanie magnetitového predkoncentráту suchým magnetickým rozdužovaním, ktorý môže byť v ďalšom štádiu mokrou cestou magneticky prečisťovaný a ne-

magnetický produkt – odpad zo suchého magnetického rozdrúžovania, so zvýšeným obsahom spáliteľných látok – okolo 20 – 22 % bude použiteľný ako zásypová zmes.

Popolčky v automobilovom priemysle v širokom rozsahu využíva koncern fy FORD Motor Co. ako plnivo v plastových hmotách, čím sa znižuje spotreba plastu a zlepšujú termodynamické vlastnosti výrobkov (Hycnar, 1988).

### *Možnosti využitia popolčiek v stavebníctve a v priemysle výroby stavebných hmôt*

Odbornej verejnosti sú známe možnosti a podmienky využitia popolčiek a trosky v stavebníctve i zásady a požiadavky, ktorým musia popolček a troska vyhovovať, aby toto ich využitie bolo možné. Problém je v tom, že každý popolček a každá troska je iná (v závislosti od druhu uhlia, technológie a podmienok spaľovania), a preto nie je možné všeobecné poznatky aplikovať priamo. V zásade je potrebné každú lokalitu výskytu popolčka a trosky dôkladne preskúmať, stanoviť ich fyzikálne, chemické, prípadne aj mineralogické vlastnosti, obsah škodlivín, rádionuklidov, technologické vlastnosti, ale aj preskúmať fyzikálne vlastnosti hotových stavebných materiálov.

Energetický popolček a trosku je možné využiť v týchto hlavných oblastiach stavebníctva (Bačinský et al., 1998; Bažantová, 1984; Ďurica, 1990; Fečko et al., 1993; Hycnar, 1987, 1988; Michalíková et al., 1990, 1991, 1992, 1998; McCarty et al., 1993; Proceedings : 3.Int.Ash Utilization Symposium, 1973): *Vo výrobe cementu a pórobetónu, vo výrobe umelých ľahkých pórovitých kamenív, vo výrobe málorozmerných stenových prvkov z betónu s hydraulickým pojivom, ako jemné plnivo (náhrada jemných podielov kameniva), ako čiastočná náhrada cementu pri výrobe betónov, pri stabilizácii základov a v cestnom staviteľstve, pri spoločnej výrobe hliníka a cementu, pri výrobe mált, keramických výrobkov, terazzových dlaždíc, betónovej krytiny, na sypané tepelné izolácie, na výrobu tepelnoizolačných hmôt, minerálnej vlny, polystyrénbetónu, ako plnivo do epoxidových a polyuretánových hmôt, aminových hmôt a polyesterových živíc. Najväčšie rezervy v oblasti výroby stavebných hmôt sú v rozšírení použitia popolčka vo výrobe cementu. Nádejná je možnosť využívania popolčka v tehliarskej výrobe (Michalíková, 1998).*

### *Využitie popolčiek v poľnohospodárstve*

Vzhľadom na snahu zhodnotiť čo najväčšie množstvo elektrárenských popolčiek, hľadajú sa praktické možnosti ich využitia v poľnohospodárstve. Podmienkou využitia je spoznanie účinkov rôznych druhov popolčiek pre poľnohospodárske plodiny a výživový režim pôdy za dlhšie časové obdobie niekoľkých cyklov.

Rozsiahla publikačná činnosť (Chreneková et al., 1992) je výsledkom dlhoročných výskumných prác, v ktorých je podrobne analyzované pôsobenie jednotlivých chemických prvkov a minerálnych zložiek na rastliny a úžitkové plodiny.

### **Záver**

Environmentálny prístup k energetickým popolčekom by mal rešpektovať ekonomickú nevyhnutnosť, súvisiacu so skládkovaním, je však potrebné uplatňovať reálne spôsoby ich využitia tak, aby sa z odpadu stali zúžitkovateľné produkty.

Energetické odpady je vhodné vnímať ako možnú druhotnú surovinu, do ktorej už bola vložená energia a ľudská práca. Potrebu energie na jej komplexné zúžitkovanie – formou výroby nových produktov - je vhodné konfrontovať aj s negatívnym vplyvom na životné prostredie. V porovnaní s podobnou výrobou z prírodných surovín je možné úžitkové zložky získať bez nároku na primárne suroviny, z čoho vyplýva úspora kapitálových prostriedkov na prieskum nových ložísk a ťažbu, resp. pozastavenie (obmedzenie) existujúcej ťažby na týchto ložiskách. Budúcnosť získavania kovov a úžitkových zložiek vo svete bude založená na exploatacii technogénnych surovín (odpadov).

### **Literatúra**

- Bačinský, P., Kušnierová, M. a Vašková, H.: Hydrotermálna premena energetických popolčiek. *Acta Montanistica Slovaca* 3, (1998), s.323 – 326.
- Bažantová, Š.: Soudobé směry racionálního využívání popilků. *UVTEI - Ústředí vědeckých, technických a ekonomických informací, Praha, 1984.*
- Ďurica, T.: Štúdia možnosti využitia teplárenskej trosky a popolčka z kotlov teplárne VSŽ, a.s., Košice. *HZ* č. 64/90, 1990.

- Fečko, P., Raclavská, H., Horklová, P. a Kraussová, J.: Mineralogické zloženie popolčiekov z elektrárne Opatovice pred a po technologickom procese. *Medzinárodná konferencia ENERGETICKÉ ODPADY A ŽIVOTNÉ PROSTREDIE, Piešťany, 1993.*
- Hycnar, J.: Bezodpadowa produkcja energii elektrycznej w cieplnej. *Energetyka 3/1987, s. 88 – 93, Polska.*
- Hycnar, J., Romańczyk, E.: Zagospodarowanie odpadów górniczych i elektrowniowych. *Energopomiar, Katowice, 1988.*
- Hycnar, J.: Zastosowanie popiołów elektrowniowych do wytwarzania materiałów pomocniczych dla hutnictwa stali i odlewnictwa żeliva i staliwa. *Hutnik 5/1988, s. 159 – 164.*
- Chreneková, E. a Lahučký, L.: Riziko aplikácie popola do pôdy. *PEDOLÓGIA A MELIORÁCIE, 28, 1992 (1); s. 51-57.*
- Michalíková, F. et al.: Výskum možností využitia popolčeka a teplárenskej trosky z kotlov teplárne VSŽ, a.s., Košice. *Výskumná správa, 1990 (HZ č. 63/90).*
- Michalíková, F. et al.: Výskum možností využitia popolčeka. *Oponovaná výskumná správa. I. a II. časť z r. 1991 a 1992. HZ č. 6/91, I.: 121 str., II.: 56 s.*
- Michalíková, F.: Možnosti využitia úpravnických technológií pre environmentálne nakladanie s energetickým odpadom – popolčekmi. *Habilitačná práca, Fakulta BERG TU Košice, 1998, 157 s.*
- McCarty, G.J., Solen, J.K., Bender, J.A. and Eylands, K.E.: Mineralogical analysis of advanced coal conversion residuals by X-ray diffraction. *Proceedings : Tenth International Ash Use Symposium, Volume 2: Ash use and Clean Coal By-Products, p. 58 – (1-13), AMERICAN COAL ASH ASSOCIATION, Orlando, Florida, USA, January 17 – 23, 1993.*
- Růžičková, Z., Srb J. a Mayerová, M.: Popílky, jejich úprava a využití. *ÚVR – oborové stredisko TEI – knižnice „Technika rudního hornictví a úpravnictví“, svazek 27, ročník 1983, Praha.*
- Šiška, F.: Posúdenie ekologického dopadu využitia, prípadne skladovania polietavých popolčiekov. *Posudok ekologického dopadu využitia popolčiekov. In: Michalíková, F. et al.: Výskum možností využitia popolčeka a teplárenskej trosky z kotlov teplárne VSŽ, a.s., Košice. Výskumná správa, 1990 (HZ č. 63/90).*
- Špaldon, F.: Popolčeky z energetiky, ekologické problémy a možnosti využívania. *Medzinárodná konferencia Energetické odpady a životné prostredie, Piešťany, 1993.*
- Proceedings: Third International Ash Utilization Symposium. *Sponsored by National Coal Association, Edison Electric Institute, American Public Power Association, National Ash Association and Bureau of Mines, Pittsburgh, Pa. March 13 – 14, 1973.*

*Práca vznikla pri riešení grantového projektu VEGA č.2 – 5159/98.*